

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-225393

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月25日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

A 4 7 K 3/02

A 4 7 K 3/02

B 0 1 J 35/02

B 0 1 J 35/02

J

審査請求 未請求 請求項の数14 FD (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-49757

(22) 出願日

平成9年(1997) 2月17日

(71) 出願人 000010087

東陶機器株式会社

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

(72) 発明者 早川 信

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(54) 【発明の名称】 浴 槽

(57) 【要約】

【課題】 汽水面に汚れが付着しにくく、付着した場合にも水洗により容易に汚れを除去しうる浴槽を提供すること。

【解決手段】 浴槽の少なくとも内側面に、光触媒粒子を含有する層を備え、前記層表面は前記光触媒の光励起に応じて親水性を呈する面からなることを特徴とする浴槽。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 浴槽の少なくとも内側面に、光触媒粒子を含有する層を備え、前記層表面は前記光触媒の光励起に応じて親水性を呈する面からなることを特徴とする浴槽。

【請求項2】 前記層には、さらにシリカが含有されていることを特徴とする請求項1に記載の浴槽。

【請求項3】 前記層には、さらに固体酸が含有されていることを特徴とする請求項1に記載の浴槽。

【請求項4】 前記層には、さらにシリコンが含有されていることを特徴とする請求項1に浴槽。

【請求項5】 前記層の表面は、前記光触媒の光励起に応じて、水との接触角に換算して $20^\circ$ 以下の親水性を呈することを特徴とする請求項1～4に記載の浴槽。

【請求項6】 前記層の表面は、前記光触媒の光励起に応じて、水との接触角に換算して $10^\circ$ 以下の親水性を呈することを特徴とする請求項1～4に記載の浴槽。

【請求項7】 前記層には、さらにAg、Cu、Znのうちの少なくとも1種が含有されていることを特徴とする請求項1～6に記載の浴槽。

【請求項8】 前記層の表面に、さらに親水化可能な保護層が設けられていることを特徴とする請求項1～7に記載の浴槽。

【請求項9】 前記保護層には、シリカが含有されていることを特徴とする請求項8に記載の浴槽。

【請求項10】 前記保護層には、固体酸が含有されていることを特徴とする請求項8に記載の浴槽。

【請求項11】 前記保護層には、シリコンが含有されていることを特徴とする請求項8に浴槽。

【請求項12】 前記保護層の表面は、前記光触媒の光励起に応じて、水との接触角に換算して $20^\circ$ 以下の親水性を呈することを特徴とする請求項8～11に記載の浴槽。

【請求項13】 前記保護層の表面は、前記光触媒の光励起に応じて、水との接触角に換算して $10^\circ$ 以下の親水性を呈することを特徴とする請求項8～11に記載の浴槽。

【請求項14】 前記保護層には、さらにAg、Cu、Znのうちの少なくとも1種が含有されていることを特徴とする請求項8～13に記載の浴槽。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、汽水面に汚れが付着しにくく、付着した場合にも水洗により容易に汚れを除去しうる浴槽に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 浴槽の汚れ成分は、湯垢と水垢に大別される。湯垢は人が排出する垢、脂質と石鹸カス等からなり、汽水面に集中的に付着する。水垢は、細菌、微生物及びタンパク質、脂質、炭酸カルシウム等からなり、主

として浴槽水の浸漬、吐水時及び脱水後の乾燥により発生する。従来より浴槽の清掃において特に困難かつ労力を要するのは、汽水面に固着した汚れの清掃であった。

【0003】 また浴室用の浴槽の防汚方法としては、従来主として以下のような方法、若しくはそれらを組合せた方法が提案されている。

(1) 浴槽表面に表面エネルギーの比較的小さいシリコンオイル、フッ素系オイルを塗布する方法。

(2) 浴槽表面への帯電防止剤の添加。

(3) 抗菌剤の添加。

**【0004】**

【発明が解決しようとする課題】 浴槽表面に表面エネルギーの比較的小さいシリコンオイル、フッ素系オイルを塗布する方法では、分子分散力に基づく表面エネルギーが十分に小さくないため、脂質等の疎水性汚れを主成分とする湯垢の付着性を十分に防止できなかった。また、シリコンオイル、フッ素系オイル表面は柔らかく、傷が入りやすく、その傷から汚れが付着する傾向も認められた。

【0005】 帯電防止剤を添加する方法では、空気中の塵芥等には効果があるとされているが、浴槽内の湯垢成分に対する効果はほとんどなかった。

【0006】 抗菌剤を添加する方法では、水垢中の微生物の除去に対する効果は期待できるものの、従来より浴槽の清掃において特に困難かつ労力を要する汽水面固着汚れに対しては効果が充分でなかった。

【0007】 本発明では、汽水面に汚れが付着しにくく、付着した場合にも水洗により容易に汚れを除去しうる浴槽を提供することを目的とする。

**【0008】**

【課題を解決するための手段】 本発明は、光触媒を含有する層を形成した部材において、光触媒を光励起すると、部材の表面が高度に親水化されるという発見に基づく。この現象は以下に示す機構により進行すると考えられる。すなわち、光触媒の価電子帯上端と伝導帯下端とのエネルギーギャップ以上のエネルギーを有する光が光触媒に照射されると、光触媒の価電子帯中の電子が励起されて伝導電子と正孔が生成し、そのいずれかまたは双方の作用により、おそらく表面に極性が付与され、水や水酸基等の極性成分が集められる。そして伝導電子と正孔のいずれかまたは双方と、上記極性成分との協調的な作用により、表面に化学吸着水が吸着し、さらに物理吸着水層がその上に形成されるのである。

【0009】 上記機構により、光触媒を含有する層表面は、光触媒の光励起に応じて恒久的に親水性を呈するようになる。親水性表面が、水に浸漬されていると、その部分は油等の疎水性物質よりも水によりなじみやすくなるので、垢、脂質、石鹸カス等からなる湯垢汚れ成分が付着しにくくなる。さらに、親水性表面が、水との接触角に換算して $20^\circ$ 以下、好ましくは $10^\circ$ 以下、より

好ましくは $5^\circ$ 以下程度になると、親水性物質よりも水に対するなじみが大きくなるために、入浴剤等に含有される無機質を含有する汚れも付着しにくくなる。

【0010】従って、本発明の如く、浴槽において、少なくとも内側面に、光触媒粒子を含有する層を備え、前記層表面は前記光触媒の光励起に応じて親水性を呈する面からなるようにすることにより、汽水面に汚れが付着しにくく、付着した場合にも水洗により容易に汚れを除去しうようになる。

【0011】本発明の好ましい態様においては、表面層には、さらにシリカが含有されているようにする。シリカが含有されることにより、表面が水濡れ角 $0^\circ$ に近い高度の親水性を呈しやすくなると共に、暗所に保持したときの親水維持性が向上する。その理由はシリカは構造中に水を蓄えることができることと関係していると思われる。

【0012】本発明の好ましい態様においては、表面層には、さらに固体酸が含有されているようにする。固体酸が含有されることにより、表面が水濡れ角 $0^\circ$ に近い高度の親水性を呈しやすくなると共に、暗所に保持したときの親水維持性が向上する。その理由は表面層に固体酸が含有されると、表面の極性が、光の有無にかかわらず大きな状態にあるために、疎水性分子よりも極性分子である水分子を選択的に吸着させやすい。そのため安定な物理吸着水層が形成されやすく、暗所に保持しても、表面の親水性をかなり長期にわたり高度に維持できる。

【0013】本発明の好ましい態様においては、表面層には、さらにシリコンが含有されているようにする。シリコンが含有されることにより、光触媒の光励起によって、シリコン中のシリコン原子に結合する有機基の少なくとも一部が水酸基に置換され、さらにその上に物理吸着水層が形成されることにより、表面が水濡れ角 $0^\circ$ に近い高度の親水性を呈するようになると共に、暗所に保持したときの親水維持性が向上する。

【0014】

【発明の実施の形態】次に、本発明の具体的な構成について説明する。本発明における浴槽の少なくとも内側面には光触媒を含む層が形成されているようにする。内側面は光触媒の光励起に応じて親水性を呈する構成になっており、そのためには、内側面の露出表面は、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、セリア、イットリア、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸ストロンチウム、三酸化タングステン、三酸化二ビスマス、酸化第二鉄、酸化モリブデン等の無機酸化物や、 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3/\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 、硫酸担持 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、硫酸担持 $\text{TiO}_2$ 、硫酸担持 $\text{ZrO}_2$ 、硫酸担持 $\text{SnO}_2$ 、硫酸担持 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、硫酸担持 $\text{SiO}_2$ 、硫酸担持 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{WO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ 等の固体酸又はシリコンからなるようにす

る。露出表面が無機酸化物からなる場合には、無機酸化物表面のOH基に水素結合的に結合する物理吸着水が、光触媒の光励起に応じて増加し、表面が親水性を呈するようになる。露出表面が固体酸からなる場合には、電子受容体表面（ルイス酸の場合）又は陽子供与体表面（ブレンステッド酸の場合）に静電的に吸着する物理吸着水量が光触媒の光励起に応じて増加し、表面が親水性を呈するようになる。露出表面がシリコンからなる場合には、まず光触媒の光励起によりシリコン分子中のシリコン原子に結合するオルガノ基が水酸基に置換され、置換された水酸基に水素結合的に結合する物理吸着水が、光触媒の光励起に応じて増加し、表面が親水性を呈するようになる。

【0015】光触媒とは、その結晶の伝導帯と価電子帯との間のエネルギーギャップよりも大きなエネルギー（すなわち短い波長）の光（励起光）を照射したときに、価電子帯中の電子の励起（光励起）が生じて、伝導電子と正孔を生成しうる物質をいい、例えば、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、三酸化二ビスマス、三酸化タングステン、酸化第二鉄、チタン酸ストロンチウム等が好適に利用できる。ここで光触媒の光励起に用いる光源としては、蛍光灯、白熱電灯、メタルハライドランプ、ブラックライトランプ、キセノンランプ、水銀灯、太陽光などが好適に利用できる。光触媒の光励起により、抗菌性を発揮し、かつ基材表面が高度に親水化されるためには、励起光の照度は、 $0.01\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上あればよいが、 $0.1\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上だと好ましく、 $1\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上だとより好ましい。励起光の照度が上記条件を確実に満たすべく、光源を浴室の側面や浴槽の略上方に配置してもよい。

【0016】光触媒を含有する表面層の膜厚は、 $0.4\mu\text{m}$ 以下にするのが好ましい。そうすれば、光の乱反射による白濁を防止することができ、表面層は実質的に透明となる。さらに光触媒を含有する表面層の膜厚を $0.2\mu\text{m}$ 以下にすると一層好ましい。そうすれば、光の干渉による表面層の発色を防止することができる。また表面層が薄ければ薄いほどその透明度は向上する。更に、膜厚を薄くすれば、表面層の耐摩耗性が向上する。上記表面層の表面に、更に、親水化可能な耐摩耗性又は耐食性の保護層や他の機能膜を設けても良い。

【0017】上記表面層は、基材と比較して屈折率があまり高くないのが好ましい。好ましくは表面層の屈折率は2以下であるのがよい。そうすれば、基材と表面層との界面、及び表面層と空気との界面における光の反射を抑制できる。表面層の屈折率を2以下にするには、光触媒に2以下の屈折率を有する物質を用いるか、或いは光触媒が屈折率2以上の場合には、屈折率2以下の他の物質を表面層に添加する。2以下の屈折率を有する光触媒としては、酸化錫（屈折率1.9）等が利用できる。2

以上の屈折率を有する光触媒としては、アナターゼ型酸化チタン（屈折率2.5）やルチル型酸化チタン（屈折率2.7）があるが、この場合には屈折率2以下の他の物質、例えば、炭酸カルシウム（屈折率1.6）、ドロマイト（屈折率1.7）、炭酸マグネシウム（屈折率1.5）、水酸化カルシウム（屈折率1.6）、炭酸ストロンチウム（屈折率1.5）、フッ化マグネシウム（屈折率1.4）、フッ化カルシウム（屈折率1.4）、シリカ（屈折率1.5）、アルミナ（屈折率1.6）、ケイ砂（屈折率1.6）、カオリン（屈折率1.6）、モンモリロナイト（屈折率1.5）、セリサイト（屈折率1.6）、ゼオライト（屈折率1.6）、酸化錫（屈折率1.9）等を表面層に添加すればよい。

【0018】上記表面層には、Ag、Cu、Znのような金属を添加することができる。そうすれば前記金属を添加した表面層は、表面に付着した細菌や黴を暗所でも死滅させることができるので、水垢中の微生物に対する効果を確実に確保することができる。

【0019】上記表面層には、Pt、Pd、Ru、Rh、Ir、Osのような白金族金属を添加することができる。前記金属を添加した表面層は、光触媒の酸化還元活性を増強でき、光照射時の抗菌・抗黴作用等が向上する。また光触媒以外に固体酸を添加した場合には、白金族金属の添加により固体酸の酸度が向上するので、親水維持性も向上し、付着水の水膜化がより促進されると共に、ある程度長期間光触媒に励起光が照射されない場合の親水維持性も向上する。上記表面層には、Moが添加されていてもよい。この場合も光触媒以外に固体酸を添加した場合に、固体酸の酸度が向上するので、親水維持性も向上し、付着水の水膜化がより促進されると共に、ある程度長期間光触媒に励起光が照射されない場合の親水維持性も向上する。

【0020】基材がナトリウムのようなアルカリ網目修飾イオンを含むガラス質（ホウロウ等）の場合には、基材と表面層との間にシリカ等の中間層を形成してもよい。そうすれば、焼成中にアルカリ網目修飾イオンが基材から表面層へ拡散するのが防止され、光触媒機能がよりよく発揮される。

【0021】親水性とは、表面に水を滴下したときになじみやすい性質をいい、一般に水濡れ角が90°未満の状態をいう。本発明における高度の親水性とは、表面に水を滴下したときに非常になじみやすい性質をいい、より具体的には水濡れ角が20°以下程度になる状態をいう。

【0022】次に、表面層の形成方法について説明する。まず表面層が光触媒のみからなる場合の製法について、光触媒がアナターゼ型酸化チタンの場合を例にとり説明する。この場合の方法は、大別して3つの方法がある。1つの方法はゾル塗布焼成法であり、他の方法は有機チタネート法であり、他の方法は電子ビーム蒸着法で

ある。いずれの方法も、高温焼成可能なホウロウ浴槽等に特に有効である。

#### （1）ゾル塗布焼成法

アナターゼ型酸化チタンゾルを、基材表面に、スプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、焼成する。

#### （2）有機チタネート法

チタンアルコキシド（テトラエトキシチタン、テトラメトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等）、チタンアセテート、チタンキレート等の有機チタネートに加水分解抑制剤（塩酸、エチルアミン等）を添加し、アルコール（エタノール、プロパノール、ブタノール等）などの非水溶媒で希釈した後、部分的に加水分解を進行させながら又は完全に加水分解を進行させた後、混合物をスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、乾燥させる。乾燥により、有機チタネートの加水分解が完遂して水酸化チタンが生成し、水酸化チタンの脱水縮重合により無定型酸化チタンの層が基材表面に形成される。その後、アナターゼの結晶化温度以上の温度で焼成して、無定型酸化チタンをアナターゼ型酸化チタンに相転移させる。

#### （3）電子ビーム蒸着法

酸化チタンのターゲットに電子ビームを照射することにより、基材表面に無定型酸化チタンの層を形成する。その後、アナターゼの結晶化温度以上の温度で焼成して、無定型酸化チタンをアナターゼ型酸化チタンに相転移させる。

【0023】次に、表面層が光触媒とシリカからなる場合について、光触媒がアナターゼ型酸化チタンの場合を例にとり説明する。この場合の方法は、例えば、以下の3つの方法がある。1つの方法はゾル塗布焼成法であり、他の方法は有機チタネート法であり、他の方法は4官能性シラン法である。

#### （1）ゾル塗布焼成法

アナターゼ型酸化チタンゾルとシリカゾルとの混合液を、基材表面にスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、焼成する。この方法は高温焼成可能なホウロウ浴槽等に特に有効である。

#### （2）有機チタネート法

チタンアルコキシド（テトラエトキシチタン、テトラメトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等）、チタンアセテート、チタンキレート等の有機チタネートに加水分解抑制剤（塩酸、エチルアミン等）とシリカゾルを添加し、アルコール（エタノール、プロパノール、ブタノール等）などの非水溶媒で希釈し

た後、部分的に加水分解を進行させながら又は完全に加水分解を進行させた後、混合物をスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、乾燥させる。乾燥により、有機チタネートの加水分解が完遂して水酸化チタンが生成し、水酸化チタンの脱水縮重合により無定型酸化チタンの層が基材表面に形成される。その後、アナターゼの結晶化温度以上の温度で焼成して、無定型酸化チタンをアナターゼ型酸化チタンに相転移させる。この方法は高温焼成可能なハウロウ浴槽等に特に有効である。

### (3) 前駆体硬化法

テトラアルコキシシラン（テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラメトキシシラン等）やアルキルシリケート（メチルシリケート、エチルシリケート等）のシリカの前駆体とアナターゼ型酸化チタンゾルとの混合物を基材の表面にスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、必要に応じて加水分解させてシラノールを形成した後、加熱等の方法でシラノールを脱水縮重合に付す。この方法によれば室温～200℃程度の低温で光触媒コーティングを固定可能であるので、人工大理石浴槽、ポリエステル浴槽、アクリル浴槽、PET浴槽、ステンレス浴槽等にも適用できる。

【0024】次に、表面層が光触媒と固体酸からなる場合について、光触媒がアナターゼ型酸化チタン、固体酸が $TiO_2/WO_3$ の場合を例にとり説明する。この場合の1つの方法は、タングステン酸のアンモニア溶解液とアナターゼ型酸化チタンゾルとを混合し、必要に応じて希釈液（水、エタノール等）で希釈した混合物を基材の表面にスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、焼成する。他の方法は、電子ビーム蒸着や、チタンアルコキシド、チタンアセテート、チタンキレート等の有機チタネートの加水分解及び脱水縮重合等の方法により、無定型酸化チタン被膜を形成後、タングステン酸を塗布し、その後、無定型酸化チタンが結晶化し、かつ $TiO_2/WO_3$ 複合酸化物が生成する温度で熱処理する。

【0025】次に、表面層が光触媒とシリコンからなる場合について、光触媒がアナターゼ型酸化チタンの場合を例にとり説明する。この場合の方法は、未硬化の若しくは部分的に硬化したシリコン又はシリコンの前駆体からなる塗料とアナターゼ型酸化チタンゾルとを混合し、シリコンの前駆体を必要に応じて加水分解させた後、混合物を基材の表面にスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、加熱等の方法でシリコンの前駆体の加水分解物

を脱水縮重合に付して、アナターゼ型酸化チタン粒子とシリコンからなる表面層を形成する。この方法によれば室温～200℃程度の低温で光触媒コーティングを固定可能であるので、人工大理石浴槽、ポリエステル浴槽、アクリル浴槽、PET浴槽、ステンレス浴槽等にも適用できる。形成された表面層は、紫外線を含む光の照射によりアナターゼ型酸化チタンが光励起されることにより、シリコン分子中のケイ素原子に結合した有機基の少なくとも一部を水酸基に置換され、さらにその上に物理吸着水層が形成されて、高度の親水性を呈する。ここでシリコンの前駆体には、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリブトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジブトキシシラン、フェニルメチルジプロポキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、及びそれらの加水分解物、それらの混合物が好適に利用できる。

### 【0026】

#### 【実施例】

##### 実施例1.

#### (1) 試料の作製

エチルシリケート（コルコート製、4量体）7.5gとテトラエトキシシラン（和光純薬）7.5gを混合後、メタノール111.8gで希釈後、2%硝酸水溶液23.3gを添加し攪拌して加水分解させ原液を得た。その後、原液をエタノールで10倍希釈してプライマー液を得た。10cm角のPMMA板上に、上記プライマー液をフローコーティング法にて塗布後、室温で20分乾燥させることにより硬化させ、プライマー塗膜を形成した。次に、98%テトラエトキシシラン溶液3重量部と、石原産業製光触媒性コーティング液STK01（アナターゼ型酸化チタンゾルとアルキルシリケートと水とメタノールとプロパノールからなる組成物）1重量部を混合し、混合後に1.5時間攪拌してテトラエトキシシランを加水分解させた後、エタノールで25倍希釈してトップコーティング液を得た。プライマー塗膜上に、上記トップコーティング液をフローコーティング法にて塗布後、室温で20分乾燥させることにより硬化させ、光触媒性塗膜を形成し、#1試料を得た。

#### 【0027】(2) 光励起による親水化

#1試料表面にオレイン酸を塗布し、中性洗剤（ママレ

モン)でこすり、水道水及び蒸留水で濯いだ後、乾燥器により50℃で30分乾燥させることにより、表面を故意に汚染させた。その結果、水との接触角は30~40°になった。ここで水との接触角は接触角測定器(協和界面科学製、CA-X150)を用い、マイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下後15秒の値で評価した。次に、BLB蛍光灯を用いて0.5mW/cm<sup>2</sup>の照度で4時間紫外線を照射し、#2試料を得た。#2試料について試料表面の水との接触角を測定した。その結果、0°まで超親水化された。

#### 【0028】(3) 油脂の水洗浄性

#2試料表面にオレイン酸を塗布した後、水を満した透明なバッドに#2試料を水平に浸漬させた。その結果、試料表面に付着したオレイン酸は表面から釈放されて浮遊した。

#### 【0029】(1) 試料の作製

エチルシリケート(コルコート製、4量体)7.5gとテトラエトキシシラン(和光純薬)7.5gを混合後、メタノール111.8gで希釈後、2%硝酸水溶液23.3gを添加し攪拌して加水分解させ原液を得た。その後、原液をエタノールで10倍希釈してプライマー液を得た。アクリル浴槽内側面に、部分的に、上記プライマー液をフローコーティング法にて塗布後、室温で20分乾燥させることにより硬化させ、プライマー塗膜を形

成した。次に、98%テトラエトキシシラン溶液3重量部と、石原産業製光触媒性コーティング液STK01(アナターゼ型酸化チタンゾルとアルキルシリケートと水とメタノールとプロパノールからなる組成物)1重量部を混合し、混合後に1.5時間攪拌してテトラエトキシシランを加水分解させた後、エタノールで25倍希釈してトップコーティング液を得た。プライマー塗膜上に、上記トップコーティング液をフローコーティング法にて塗布後、室温で20分乾燥させることにより硬化させ、光触媒性塗膜を形成し、#2試料を得た。

【0030】#2試料に公衆浴場から汲んできた浴槽水を入れて16時間浸漬し、その後流し、さらに8時間乾燥させる工程を、光源にBLB蛍光灯を用い、0.1mW/cm<sup>2</sup>の照度で浴槽内面に照射し続けながら1週間繰返した。その結果、コーティングしていない汽水面ではやや黒ずんだ汚れが観察され、かつ汽水面にシャワーを掛けても黒ずんだ汚れが残存したのに対し、上記コーティング処理した汽水面では目立った汚れは観察されなかった。

#### 【0031】

【発明の効果】本発明によれば、浴槽において、汽水面に汚れが付着しにくく、付着した場合にも水洗により容易に汚れを除去しうるようになる。